

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

105

(11) Publication number : 06-145559

(43) Date of publication of application : 24.05.1994

(51) Int.CI.

C09D 5/00
C08G 59/40
C08L 75/06
C09D123/02
C09D163/00
C09D175/06
C10M111/06
// C10M173/02
(C10M111/06
C10M107:02
C10M107:44
C10M107:32
C10M103:06)
C10N 20:00
C10N 20:04
C10N 20:06
C10N 30:06
C10N 30:12

And X-Ref

(21) Application number : 04-327406

(71) Applicant : NIPPON PARKERIZING CO LTD
NIPPON STEEL CORP

(22) Date of filing : 12.11.1992

(72) Inventor : MORITA RYOJI
FURUYAMA OSAMU
KINOSHITA YASUHIRO
SAITO KATSUSHI
KATSUMI TOSHIYUKI
MIYAUCHI YUJIRO**(54) WATER-BASED LUBRICANT COATING COMPOSITION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in processability and rust- preventive properties.

CONSTITUTION: The composition comprises a water-dispersible ether ester type urethane resin (a) having a bisphenol skeleton, an ester skeleton and carboxyl groups and having an average molecular weight of 3000 or above, a water-soluble or waterdispersible epoxy resin (b), a polyolefin wax (c) having a melting point of 70-160°C and a mean particle diameter of 0.1-7.0µm and silica (d) having a mean particle diameter of 3-30mµm. The total amount of

components (a) and (b) is 0.50:1-0.85:1 in terms of a ratio of the weight of the solid matter to the total solid matter content (e). The ratio of the weight of the solid matter of component (c) to (e) is 0.03:1-0.30:1. The ratio of the weight of the solid matter of component (d) to (e) is 0.10:1-0.40:1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2719571

[Date of registration] 21.11.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] this invention relates to the drainage system lubricity paint constituent excellent in processability and rust prevention nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, although the cold rolled sheet steel or the zinc system plating steel plate is used abundantly by processing assembly makers, such as household electric appliances, an automobile, and building materials, paint assembly is performed after fabricating operations, such as press forming, are performed not a little. There is what has an inadequate fabricating operation depending on a material, the lubricant which is the process of a fabricating operation and is represented by the press oil was applied, and the fabricating-operation nature made into the purpose is attained. However, when performing paint assembly after that, the applied lubricant must be a thing removable at a degreasing process.

[0003] In recent years, the steel plate which applied wax system lubricant to the board front face beforehand, without using a press oil is manufactured for the purpose of *****-izing, cost reduction, and a work-environment improvement. However, although wax system lubricant needs to be removed of the degreasing process of the following process and it is improved from the case of a press oil also about press environment, it cannot be said that it is good. For this reason, the functional surface treated steel sheet with the still more suitable lubricous side is developed. This steel plate is a surface treated steel sheet which the thin film of the constituent which made the lubricative good organic resin the principal component was not applied, and does not need the application of lubricant, such as a press oil, and a fabricating operation is possible and does not need a subsequent degreasing process and subsequent paint surface treatment.

[0004] as a Prior art in connection with this functional surface treated steel sheet, it is the technology currently indicated by (1) JP,63-25032,B, (2) JP,62-289274,A, (3) JP,61-227178,A, JP,61-227179,A, JP,61-231177,A, JP,61-279687,A, JP,62-33781,A, (4) JP,60-103185,A, (5) JP,63-83172,A, and (6) JP,2-124997,A, and outlines below

[0005] Although (1) is related with the lubricative paint film formation water-system constituent which makes a principal component organic-inorganic complex reactant which consists of water-soluble or water-dispersion an organic resin, an alkoxy silane compound, and a silica, and lubricant, since flexibility is inferior, even if the coat of organic-inorganic complex reactant contains a lubricous component, a coat does not follow high-velocity-forming processing, but lubricity is inadequate [the coat]. Although (2) is related with the coat layer which makes a principal component the quality of a composite or the quality of mixture of an urethane system resin and a silicon dioxide, in the coat of this component system, this invention persons have not attained the high lubricity made into the target. Although (3) has selected the inorganic solid lubricant of a graphite or molybdenum disulfide, or the mixed stock with a lubricating oil as lubricant, a dynamic friction coefficient is 0.1 or more, and is inadequate for a strong fabricating operation. Although the flexibility of the bisphenol A type epoxy

resin of the urethane denaturation which is a base resin although (4) is related with a two-layer chromate treatment steel plate improves greatly by urethane denaturation, it is inadequate for flexibility, even if it contains a lubricous component, a coat does not follow high-velocity-forming processing, but lubricity is inadequate. Although (5) is related with the constituent which blends the lubricative matter with the organic resin chosen from an epoxy resin, polyester resin, and acrylic resin, and the resin constituent which consists of a curing agent component, the processability of the fabricating operation of target intensity attained with this resin constituent base is [this invention persons] inadequate. A ground is double layer coat processing in which processing of a resin system is performed, and as for processability, although (6) is good, corrosion resistance is inferior to this invention in it. Moreover, since down stream processing is complicated, it differs from what is attained by one kind of coupling agent of this invention.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] What satisfies simultaneously both strong fabricating-operation nature and corrosion resistance is not obtained as shown in the outline of the aforementioned conventional technology. Moreover, a request that I want you to drainage-system-ize the processing agent of the solvent base is very strong because of the application work-environment improvement of a lubricative paint. this invention considers composition of a lubricative paint in order to solve these troubles, and it has strong fabricating-operation nature, i.e., the outstanding lubricity, and it offers the drainage system lubricity paint constituent for corrosion resistance, weldability, and the functional faceplates that were excellent chemical-resistant.

[0007]

[Means for Solving the Problem] About the drainage system lubricity paint constituent with which are simultaneously satisfied of the performance of the both sides of strong fabricating-operation nature and corrosion resistance, as a result of repeating research wholeheartedly, this invention persons find out that the following constituent demonstrates the aforementioned performance, and came to accomplish this invention. this invention has (a) bisphenol type frame, an ester frame, and a carboxyl group. average molecular weight Namely, 3000 or more water-dispersion ether ester type urethane resins, (b) A water-soluble or water-dispersion epoxy resin and the polyolefine wax whose mean particle diameter (c) melting point is 70-160 degrees C, and is 0.1-7.0 micrometers, and a solid-content weight ratio [as opposed to / contain the silica whose (d) mean particle diameter is 3-30mmum, and / a total solid (e) in the total quantity of (a) and (b)] -- 0.50:1 to 0.85:1 (a weight --) below the same -- it is -- the solid-content weight ratio to (e) of (c) -- 0.03:1- the drainage system lubricity paint constituent characterized by being 0.30:1 and the solid-content weight ratio to (e) of (d) being 0.10:1 to 0.40:1 is offered

[0008] The composition of this invention is explained in detail below. The first feature of this invention is to combine the resin of a kind suitable as a base resin by the fixed weight ratio. It is necessary to make it as a resin the component which maintained adhesion, elongation, the shear strength, corrosion resistance, abrasion resistance, and chemical-resistant balance. In order to satisfy these performances, combination use of the resin of this invention is desirable. Although this invention persons had attained acquiring strong processability and corrosion resistance by already blending a urethane resin and an epoxy resin, and blending a specific wax, they found out demonstrating the especially excellent performance by specifying the structure of a urethane resin further wholeheartedly as a result of research.

[0009] In order to attain high processability and high corrosion resistance, a paint film is uniform, and it is a premise that adhesion is excellent and it is important that intensity and elongation can be balanced. It was easy to control physical properties more fundamental than the film made according to bridge formation of the resin of low molecular weight by using together a urethane resin with large molecular weight, and an epoxy resin, and the thin film of 0.3 - 6 g/m² also found out that uniform physical properties were easy to be acquired in the amount of paint films. In addition, the urethane resin of low molecular weight is the object of the kind containing the cross linking agent of various isocyanate systems. Especially the combination of the resin system which blended the epoxy resin which was excellent in improvement in the urethane resin excellent in with a molecular weight of 3000 or more

abrasion resistance, adhesion, or film intensity as a resin is a base resin suitable for demonstrating many properties, such as high processability and corrosion resistance.

[0010] The urethane resin of this invention is a water-dispersion ether ester type urethane resin (a) which molecular weight has a bisphenol type frame and an ester frame or more by 3000, and has a carboxyl group, and an epoxy resin (b) is a type which has a glycol frame or a bisphenol frame, and it is blended so that the reaction ratio (x) to the carboxyl group of (a) may become 20 - 100% (equivalent). Although the uniform membrane formation nature in a thin film is obtained by using the macromolecule urethane resin of this invention and the purpose of this invention is attained, if the resin with which the elongation of a paint film is 100% or more more preferably, and a tensile strength becomes two or more 100 kg/cm is applied, the highest high processability will be acquired.

[0011] Generally, since control of the physical properties of a urethane resin is performed by the balance and crosslinking density of a hard segment and a soft segment, an extensive property is controllable by the kind of the frame constituted and isocyanate. If the elongation of a urethane resin and the adjustment of a tensile strength which are used for this invention are controlled by the content of the ether frame which shows the ester frame which shows flexibility, and toughness, and the urethane-bond section and its latter content increases, although elongation is small, the tough property that a tensile strength is high will be acquired. In order to demonstrate especially excellent lubricating properties, the performance in which especially the thing in which a polyester frame and an ether component have a bisphenol frame excelled the polyester frame independent urethane resin which has a numeric value of the same grade as the resin physical properties of this invention is shown. Adhesion not only with the elongation and intensity of a resin but a base is easily guessed from it being a factor with big lubricity that what has a bisphenol frame is excellent in resin physical properties of the same grade at lubricating properties. The range of 1:9-7:3 (0.11:1 to 2.33:1) has the desirable weight ratio of a polyether frame and a polyester frame. Although it is tough when there are more ratios of a polyether than the above-mentioned range, since elongation is small, it is inferior to advanced fabricating-operation nature.

[0012] Although the urethane-resin system which made 3000 or more molecular weight macromolecule-ize the polyol of the ether and ester by the isocyanate carries out self-membrane formation by heating, it has a method of blending the epoxy resin which has reactant functional groups (a hydroxyl group, epoxy group, etc.) as a method of raising processability, chemical resistance, and corrosion resistance further as a paint film performance, carrying out heating bridge formation, and raising functionality. It newly found out that processability, corrosion resistance, and chemical-resistant large improvement could be aimed at from the denaturation object independent membrane formation method that this method performed epoxy denaturation of a urethane resin. Even if this crosslinking reaction blends an isocyanate compound or an amino compound etc. which was put together and which is called curing agent by the need although at least a resin system advances, it is not cared about.

[0013] Although a polyol, a polyoxy tetramethylene glycol, etc. which added an ethyleneoxide, propylene oxide, etc. to low-molecular glycals, such as ethylene glycol, a propylene glycol, and bisphenol A, are mentioned as a polyether polyol of the urethane-resin frame used for this invention, the polyether polyol which has especially the bisphenol A frame is suitable. The lactam polyols which carried out ring opening polymerization of the lactams, such as polyester obtained by the dehydration condensation reaction with low-molecular glycals and dibasic acid and an epsilon caprolactam, under existence of a low-molecular glycol as a polyester polyol are mentioned.

[0014] As an isocyanate machine which combines the ester frame and ether frame of a urethane resin The monomer of aromatic diisocyanate, such as TORIRE diisocyanate, diphenyl metadiisocyanate, and xylylene diisocyanate A reactant with a dimer, a trimer and them and a polyether polyol, a polyester polyol, etc., And the alicycle group isocyanate, isophorone diisocyanate which are those hydrogenation derivatives, Reactants with alicycle groups, such as hexamethylene di-isocyanate, and the monomer of an aliphatic isocyanate, a dimer, a trimer, a polyether polyol, a polyester polyol, etc. and those mixture can also be used. Although loadings are based on the polyester polyol to be used, a polyether polyol, and the molecular weight and the ratio of a carboxyl group introduction component which are mentioned later, 5 - 20% of the weight of a urethane resin can acquire the processability optimal as resin physical

properties by NCO conversion.

[0015] A carboxyl group carries out big contribution to adhesion with a surface of metal while being a functional group for carrying out self-emulsification. As an introductory component of a carboxyl group, it is a compound containing two or more hydroxyls or the amino group, and one or more carboxyl groups, and diamino carboxylic acids, such as dihydroxy carboxylic acids, such as 2 and 2-dimethylol propionic-acid, 2, and 2-dimethylol-propionic-acid, 2, and 2-dimethylol butanoic acid, 2, and 2-dimethylol pentanoic acid, and a lysine, an arginine, are mentioned. The carboxyl group compound chosen from these is macromolecule-ized with an isocyanate compound in combination with all [the aforementioned polyester] and a polyether polyol. The ether ester type urethane resin in which the molecular weight used by this invention has 3000 or more carboxyl groups by this method is made.

[0016] The method of neutralizing a carboxyl group with alkali, such as ammonia and a trimethylamine, and carrying out self-emulsification as a method of distributing the aforementioned urethane resin in water, or the method of carrying out emulsion distribution using an emulsifier is mentioned. It is most desirable to collect the solvents contained in the urethane manufacturing process before drainage-system-izing as a cure against a work environment, and to obtain a non-solvent type water dispersing element finally. It is suitable for the amount of a carboxyl group that it is 10-50 in the acid number per urethane solid content. The case of less than ten, adhesion is inadequate and processability and corrosion resistance are inferior. When exceeding 50, since water resistance and alkali resistance are inferior, corrosion resistance falls.

[0017] As loadings of the epoxy resin which has reactant functional groups (a hydroxyl group, epoxy group, etc.), it is preferably appropriate to blend so that the reaction ratio (x) to the carboxyl group in the urethane resin of the epoxy group in an epoxy resin may become 20 - 100% (equivalent). At less than 20%, a blending effect is deficient in x, and in the amount exceeding 100%, since an epoxy resin serves as a plasticizer-role, advanced processability falls. In addition, chemical resistance and the anti-corrosion disposition top effect of an epoxy resin are large. When the object of the structure of having the bisphenol A type frame is used for an epoxy resin, adhesion and especially the anti-corrosion disposition top effect are large. Since a non-solvent type and paint film degradation are prevented as an environmental cure, when a non-emulsifier type is required, a water-soluble epoxy resin can be obtained by giving a hydrophilic property by the glycol frame.

[0018] It is necessary to determine the loadings of an epoxy resin according to the acid number of a urethane resin, and the calculation method is as follows. The formula which calculated the initial complement of the epoxy resin for carrying out 100% of reaction from the urethane resin which has the predetermined acid number (AV) is the following formula noting that the carboxyl group of a urethane resin and the epoxy group of an epoxy resin react with the equivalent.

[0019]

[Equation 1]

エポキシ固形分重量 (g)

1/56

= ウレタン樹脂の A V 値 × — エポキシ当量 × ウレタン樹脂配合重量

1000 (g)

[0020] Although the reactional phase present becomes that the carboxyl group which contributes to adhesion does not have less in order that the epoxy group blended by this invention may construct a bridge with a carboxyl group, since OH basis arises by the ring breakage of an epoxy group, adhesion is secured. Moreover, corrosion resistance also improves greatly by combination of an epoxy resin. Molecular weight is stabilized in the combination of less than 3000 urethane resin and the above-mentioned epoxy resin, and high processability is not attained. Moreover, in membrane formation urethane-resin independent [with a molecular weight of 3000 or more], advanced processability and advanced corrosion resistance are not acquired.

[0021] The range of 0.50:1 to 0.85:1 is suitable for the sum total weight of the urethane resin (a) of the drainage system lubricous paint constituent of this invention, and an epoxy resin (b) at the solid-content ratio [(a+b)/e] to a total solid (e). When a ratio exceeds less than 0.50 and 0.85, corrosion resistance and processability are inadequate.

[0022] However, only by these resin system coats, since the target processability cannot be attained, combined use of a lubricous additive is needed. As a lubricous additive, lubricant, such as a well-known fluorine system, a hydrocarbon system, a fatty-acid amide system, an ester system, an alcoholic system, a metallic-soap system, and an inorganic system, is mentioned. It is required from the point that choosing matter which exists in a resin film front face reduces the front face of a molding work, and friction of metal mold rather than existing in the resin film which the added lubricant formed as a selection criterion of the lubricous additive for the improvement in processability dispersedly, and it carries out the maximum exertion of the lubricous effect. That is, when it exists in the resin film which lubricant formed dispersedly, a skin friction coefficient produces the poor appearance and the processability fall which the quality of a powdered material carries out exfoliation deposition, and are called powdering phenomenon that a resin film is easy to be destroyed highly. As matter which exists in a resin film front face, it does not dissolve in a resin and the small thing of surface energy is chosen.

[0023] When the melting point used the polyolefine wax whose mean particle diameter is 0.1-7.0 micrometers at 70-160 degrees C as a result of this invention persons' examination, it turns out that processability improves greatly and performances, such as corrosion resistance after processing and chemical resistance, are also made good. As this wax, the wax of hydrocarbon systems, such as paraffin, a micro crystalline, or polyethylene, is mentioned. Since coat temperature rises with the heat by deformation and the frictional heat of a material, at the time of a fabricating operation, 70-160 degrees C is suitable for the melting point of a wax, and the property which the melting point carried out softening fusion and was excellent in less than 70 degrees C as a solid lubrication additive at the time of processing is not demonstrated at it. Moreover, since a stiff particle will exist in a front face and the thing of the melting point exceeding 160 degrees C reduces a friction property, advanced fabricating-operation nature is not obtained.

[0024] Preferably, as saponification value of a polyolefine wax, it is 30 or less and 0, and processability with advanced using the thing of low density which has branching structure can be acquired. Since it is easy to dissolve polarity in a resin greatly and that to which saponification value exceeds 30 stops being able to exist in a resin front face easily at the time of membrane formation, when advanced processability ability level is required, it cannot be said to be suitable. The saponification value in which especially a desirable thing does not have a smaller ester combination of compatibility with a resin is the wax of 0.

[0025] 0.1-7.0 micrometers is suitable for the mean particle diameter of these waxes. Since a distribution of the wax which solidified becomes uneven, that to which a mean particle diameter exceeds 7.0 micrometers is not desirable. Moreover, in the case of less than 0.1 micrometers, processability is inadequate. The amount of a lubricous additive (c) is added 0.03:1 to 0.30:1 time by the solid-content ratio to the total-solid weight (e) of a lubricative paint constituent. When a ratio is less than 0.03, the improvement effect in processability is small and processability and corrosion resistance fall in the amount exceeding 0.30. It is more desirable in order for the thing of a true spherical to acquire advanced processability as a configuration of a wax particle.

[0026] As other additives, a silica (c) is added 0.10:1 to 0.40:1 time by the ratio to a total solid (e) for improvement in corrosion resistance. By addition of a silica (SiO_2), there are corrosion resistance large improvement and the improvement effect of processability. Less than 10% of case, the improvement effect of corrosion resistance and processability is small, and in the amount exceeding 40%, since the elongation and intensity of a resin fall while the binder effect of a resin becomes small and corrosion resistance falls, processability falls. About the mean particle diameter of a silica, 3-30mmmicro is suitable. When a mean particle diameter exceeds 30 micrometers, in the case of below 30mmmicro, more advanced processability and more advanced corrosion resistance are not acquired. As a kind of silica, although there are liquid phase colloidal silica and a gaseous-phase silica, it does not limit especially by this

invention. Moreover, for the reason on the conductive matter or a design disposition, a color pigment may be added for improvement in weldability. Moreover, various additives, such as a sedimentation inhibitor, a leveling agent, and a thickener, can also be added.

[0027] Since this invention is the paint of a drainage system, when performing a specified quantity application to the painted surface-ed, since surface tension is high as compared with a solvent system, surface wettability is inferior, and uniform application nature may not be obtained. In order to secure performances, such as advanced processability and corrosion resistance, it is indispensable that a uniform application is performed to *****-ed. For this reason, it is well-known to carry out combination addition of a wetting agent or the thickener. The surfactant to which well-known surface tension, such as a fluorine system in which surface tension is reduced, and a silicon system, is reduced as a wetting agent is mentioned. In this invention, especially the thing that the number of mols of an addition ethyleneoxide does 0.05-0.5% (weight) to a drainage system lubricous paint constituent for content of 20 or less and the acetylene glycol alcohol type surfactant (f) of 0 in these compounds found out the desirable thing. The improvement effect in wettability is saturated with the amount with which the addition effect of loadings is small with an amount and they exceed 0.5% at less than 0.05%. In addition, it is the feature that an acetylene glycol alcohol type surfactant is damp, and speed has the defoaming effect simultaneously greatly. On the other hand, since the surfactant of a fluorine system and a silicon system is damp although surface tension fall capacity is excellent, and speed is small, and it is inferior to antifoam and finishing paint adhesion is also inferior, it is not suitable.

[0028] Moreover, a thickener (g) may be added as a cure in case film thickness is not secured by the method of application represented by the roll coater, when surface coating nature sufficient by just the wetting agent cannot be secured to the crawling part of the painted surface-ed. Usually, since the paint of this invention is applied to a coated object at high speed, on the coating conditions which receive high-speed shearing stress in the thickener of the CHIKUSO type represented by the cellulose system, its effect is small. On such coating conditions, it is well-known that a new TONIA type thickener is suitable. As a thickener used for this invention, especially the thickener in which molecular weight has the ether urethane frame of 1000-20000 is desirable. Since this thickener has the urethane-resin frame and compatibility which are the base resin of this invention paint, it shows the new TONIA thickening behavior of meeting nature, and it shows an effective effect with a little addition. Usually, although an original performance is reduced in many cases when blending an additive with a paint, it is the feature that this thickener has the very small influence of [at the time of remaining in a paint film for the frame to which hydrolysis cannot take place easily]. To the resin solid content of a drainage system lubricity paint constituent, an addition is 0.01 - 0.2% (weight), and is usually determined by coating conditions. At less than 0.01%, the thickening effect has small loadings, and since that trouble arises to coating nature since viscosity becomes large too much in the amount exceeding 0.2% and advanced processability, and the outstanding corrosion resistance fall, it is not desirable.

[0029] As for the material which applies the aforementioned lubricative paint constituent, a cold rolled sheet steel or a zinc system plating steel plate is mentioned. Moreover, in order to raise corrosion resistance more, it is effective to perform surface treatment, and well-known chromate treatment or phosphoric-acid zinc processing is appropriate in this case. It is desirable to apply the lubricative paint concerned, to consider performances, such as processability, corrosion resistance, and weldability, and to make the coat of 0.3 - 6 g/m² form on these ground coats.

[0030]

[Example] Hereafter, the example of this invention is given with the example of comparison, and this invention is explained concretely.

1. Board thickness of creation (1-1) test-specimen marketing of a test piece = the 0.8mm double-sided electrolytic zinc-coated carbon steel sheet (EG; amount of superintendent officers = 20/20 (g/m²)) was used as a test specimen.

(1-2) Degreasing processing was carried out for the degreasing processing test specimen with the fine cleaner 4336 (Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) of a silicate system alkaline-degreasing agent. (Concentration =20g/l, temperature =60 degree C, 2-minute spray)

(1-3-1) Spray processing was carried out by zinc ROM 3367 (Nihon Parkerizing Co., Ltd. make), and ground chromate treatment chromate-film formation was dried for 10 seconds after rinsing by 220-degree C ambient temperature (steel plate attainment board temperature =100 degree C). Chromium coating weight is 50 mg/m².

(1-3-2) With the PAL bond L3020 (Nihon Parkerizing Co., Ltd. make), ground phosphoric-acid zinc processing phosphoric-acid zinc coat formation performed immersing processing, and air-dried it after rinsing. A coat weight is 1.9 g/m².

(1-4) The lubricative paint constituent shown in the application table 1 of a lubricative paint constituent was applied by the bar coating machine, and it dried for 30 seconds by 260-degree C ambient temperature (steel plate attainment board temperature =160 degree C).

[0031] 2. As a paint board performance test (2-1) processability standard, the blank board of the diameter of 115mmphi was used and the high-speed cupping test was carried out the condition for diameter of punch =50mmphi, ***** =3.OTon, and deep-drawing speed =30m/. The marginal contraction ratio at this time is 2.30. in addition, the case of a drawing omission -- every [5mmphi] -- it is the thing of the large diameter of blank, and examined

<Error criterion> O = it extracted and escaped, the contraction ratio extracted and escaped also from 2.40, and it O= Extracted and escaped, the body **[coat-damage-less] = Extracted and it escaped, and the body x[with coat damage] = Extracted, and it did not escape, but the salt spray test by corrosion-resistant (2-2) JIS-Z2731 was performed for 400 hours, and the white-rust generating situation was observed.

<Error criterion> O= rust generating is a whole surface product. Less than 3%O= rust generating is a whole surface product. 10% or more less than 30%x= rust generating of a whole surface product performed chemical-resistant 30% or more (2-3) solvent resistance or an alkali-proof examination of a whole surface product, and 3% or more less than 10%**= rust generating performed the corrosion resistance aforementioned evaluation. a resistance to solvents test -- a trichlene steam -- being immersed during 3 minutes, and an alkali-proof examination -- silicate system alkaline-degreasing agent = -- 60 degrees C is immersed 20 g/l for 5 minutes

<Error criterion> O= rust generating is a whole surface product. Less than 3%O= rust generating is a whole surface product. In 10% or more of a whole surface product, 3% or more less than 10%**= rust generating is 10% or more of a whole surface product, and performance-degradation-less x= rust generating is those with performance degradation. [0032] 3. Dry it on it after applying the sample offering lubricous paint constituent of Table 2 to the front face which performed chromate treatment to the electrolytic zinc-coated carbon steel sheet on the creation conditions of the coating nature evaluation test aforementioned test panel by the bar coating machine so that it may become the amount of paint films of 1 g/m², and viewing estimates the uniform covering nature of a paint film on it.

<Error criterion> O = or it is uniform and the line pattern of an or less [3 //m] 2O= bar is thinly accepted for the number of pinholes, and the line pattern of a 4-10-piece [/m] 2**= bar is deeply accepted for the number of pinholes, the number of pinholes is two or more [11 //m]. [0033] 4. A level list of a sample offering lubricity paint constituent is shown in a component list of a lubricative paint constituent and Table -2, and a performance result list is shown in the test-result table -1 in Table -3, and explain an example and the example of comparison. After No.1-17 make a clo mate or a phosphate coat form in a zinc system plating steel plate, they are the example in which dried after applying the lubricative paint constituent of this invention, and the coat was made to form, and each of each performances of processability, corrosion resistance, chemical resistance, and coating nature is good in Table -3. The example of comparison of the performance using the lubricative paint constituent with which No.18-32 differ from this invention in Table -3 is inadequate.

[0034]

[Effect of the Invention] The coat formed with the lubricative paint constituent of this invention, using together the elongation, the intensity and the adhesion, the antiwear characteristic, and the epoxy resin of the urethane resin which has an ether ester frame -- corrosion resistance, chemical resistance, and processability -- improving -- an operation of the lubricating-properties effect of a specific wax, and the

large corrosion resistance and the improvement effect in processability of a silica (SiO_2) -- strong fabricating-operation nature -- that is, it has the outstanding lubricity and it has corrosion resistance, weldability, resistance to contamination, and the property that was excellent chemical-resistant For this reason, the purpose of *****-izing, cost reduction, and a work-environment improvement is attained.

[0035]

[Table 1]

表-1 潤滑性塗料組成物の成分

1-1) ウレタン樹脂 (a)

	A	B	C	D
平均分子量	5000	60000	30000	40000
I-テル:エステル (固体分重量比)	0.32:1	0.92:1	0.03:1	6.14:1
I-テルのタイプ ^o	ビスフェノールA	ビスフェノールA	ビスフェノールA	ビスフェノールA
酸価	18	32	26	17
イソシアネート含有量 (NCO換算重量%)	8	11	9	9
分散液固体分濃度 (%)	32	30	30	31

特許請求範囲
→ 3000以上
→ 0.11:1~
2.33:1
→ 10~50

	E	F	G	H
平均分子量	1500	80000	70000	50000
I-テル:エステル (固体分重量比)	0.47:1	0.22:1	0.30:1	0.27:1
I-テルのタイプ ^o	ビスフェノールA	ビスフェノールA	ビスフェノールA	エチレンジリコール
酸価	22	4	67	32
イソシアネート含有量 (NCO換算重量%)	15	8	16	11
分散液固体分濃度 (%)	35	30	30	32

	I	J
平均分子量	4500	65000
I-テル:エステル (固体分重量比)	0.54:1	0:1
I-テルのタイプ ^o	アロビン ケリコール	-
酸価	28	25
イソシアネート含有量 (NCO換算重量%)	11	10
分散液固体分濃度 (%)	30	35

1-2) エポキシ樹脂 (b)

	K	L	M
骨格	ビスフェノールA	アロビン ケリコール	ウレタン変性
エポキシ当量	450	220	800
水分散方法	強制乳化	水溶性	強制乳化
分散液固体分濃度 (%)	40	100	50

[0036]

[Table 2]

h

g cg b

eb cg e e

1 - 3) 他の樹脂

	N	O	P	Q
タイプ ^o	エチレンアクリル	スチレンアクリル	ウレタン変性 アクリル	ポリエステル
酸価	40	35	20	45
分散液固形分濃度 (%)	30	30	40	30

1 - 4) 潤滑添加物 (c)

	イ	ロ	ハ	ニ	特許請求範囲
骨格	低密度 ポリエチレン	高密度 ポリエチレン	ポリプロピレン	マイクロクリスタリン ワックス	
ケン化値	0	3	0	10	→ 30以下、0
平均粒径 (μm)	1.0	3.0	2.0	4.0	→ 0.1~7.0
比重	0.92	0.97	0.90	0.88	
融点 (°C)	115	120	150	89	→ 70~160
分散液固形分濃度 (%)	35	35	40	40	

	ホ	ハ	ト	チ
骨格	低密度 ポリエチレン	高密度 ポリエチレン	部分酸化 パラフィンワックス	PTFE
ケン化値	50	0	15	0
平均粒径 (μm)	0.6	10	2.0	0.3
比重	0.92	0.97	0.86	2.1
融点 (°C)	112	118	50	327
分散液固形分濃度 (%)	40	35	40	55

1 - 5) シリカ (d)

	リ	ヌ	ル	オ	特許請求範囲
タイプ ^o	液相コロイド [*]	液相コロイド [*]	気相	液相コロイド [*]	
平均粒径 ($m \mu m$)	20	5	12	40	→ 3~30
分散液固形分濃度 (%)	20	20	10	20	

[0037]
[Table 3]

1 - 6) その他添加物 (界面活性剤)

	ワ	力	ヨ
タイプ	アセチレンケリコールアルコール	フッソ系 界面活性剤	高級アルコール 界面活性剤
付加EO平均mol数	3.5	-	8
表面張力(0.1%) (dyne/cm)	10.5	18.6	27.5
分散液固体分濃度 (%)	100	30	100

1 - 7) その他添加物 (増粘剤)

	タ	レ	ソ
タイプ	アルキレンケリコールウレタン変性	ポリエーテルポリウレタン	カルボキシルメチルセルロース
分子量	8000	10000	180000
分散液固体分濃度 (%)	10	20	10

[0038]

[Table 4]

h

g

cg b

eb cg e e

表-2 供試潤滑性塗料組成物の水準

2-1) 実施例の組成

	水系潤滑性塗料組成物中の固形分組成 ≈ 1								※2 反応 比率 (x) (%)	
	樹脂				潤滑 添加物 (c)	シリカ (d)	その他添加物			
	ウレタン (a)	イポキシ (b)	その他	固形分 比小計 <u>a+b</u> e			活性剤 (f)	増粘剤 (g)		
実 施 例	1	A (0.60)	K (0.07)	-	(0.67)	イ (0.08)	リ (0.25)	-	-	80.7
	2	A (0.66)	L (0.04)	-	(0.70)	ロ (0.10)	ル (0.20)	-	-	85.7
	3	B (0.52)	L (0.10)	-	(0.62)	イ (0.20)	リ (0.18)	-	-	153
	4	B (0.45)	M (0.10)	-	(0.55)	ハ (0.15)	ヌ (0.30)	-	-	48.6
	5	B (0.65)	K (0.10)	-	(0.75)	ニ (0.10)	リ (0.15)	ワ (0.2)	-	59.8
	6	A (0.65)	M (0.05)	-	(0.70)	ロ (0.05)	ル (0.25)	-	タ (0.04)	29.9
	7	A (0.65)	K (0.05)	-	(0.70)	イ (0.10)	ヌ (0.20)	-	レ (0.08)	53.2
	8	A (0.65)	K (0.05)	-	(0.70)	ホ (0.10)	リ (0.20)	-	-	53.2
	9	B (0.64)	L (0.06)	-	(0.70)	ヘ (0.15)	リ (0.15)	-	-	74.6
	10	A (0.62)	K (0.08)	-	(0.70)	イ (0.10)	ヌ (0.20)	カ (0.08)	-	89.2
	11	B (0.60)	K (0.10)	-	(0.70)	ロ (0.08)	リ (0.22)	ヨ (0.3)	-	64.8
	12	B (0.57)	K (0.08)	-	(0.65)	ハ (0.15)	ヌ (0.20)	-	ソ (0.2)	54.6
	13	C (0.57)	K (0.08)	-	(0.65)	イ (0.10)	ヌ (0.25)	-	-	67.2
	14	D (0.60)	K (0.10)	-	(0.70)	イ (0.15)	リ (0.15)	-	-	122
	15	F (0.73)	L (0.02)	-	(0.75)	ニ (0.10)	ル (0.15)	-	-	174
	16	G (0.50)	L (0.10)	-	(0.60)	ハ (0.10)	ヌ (0.15)	-	-	76.0
固形分比 請求範囲		-	-	-	0.50 ~0.85	0.03 ~0.30	0.10 ~0.40	-	-	-

※1 ()の数値は、全固形分(e)に対する配合固形分重量比

但し、その他添加物は潤滑性塗料組成物全体に対する含有重量%

※2 イポキシ樹脂中のイポキシ基のウレタン樹脂中のカルボキシル基に対する反応比率(当量%)

[0039]

[Table 5]

2-2) 比較例の組成

	水系潤滑性塗料組成物中の固形分組成 ※1								※2 反応 比率 (%)	
	樹脂				潤滑 添加物 (c)	シリカ (d)	その他添加物			
	クレーン (a)	イボキシ (b)	その他	固形分 比小計 <u>a+b</u> e			活性剤 (f)	増粘剤 (g)		
比較 例	17	E (0.60)	K (0.10)	-	(0.70)	ハ (0.15)	ル (0.15)	-	-	94.2
	18	H (0.45)	M (0.10)	-	(0.55)	イ (0.15)	リ (0.30)	-	-	48.6
	19	I (0.50)	M (0.10)	-	(0.60)	ロ (0.15)	ヌ (0.25)	-	-	50.0
	20	J (0.55)	M (0.15)	-	(0.70)	ハ (0.10)	リ (0.20)	-	-	76.4
	21	A (0.60)	-	-	(0.60)	イ (0.15)	リ (0.25)	-	-	0.0
	22	-	K (0.10)	N (0.55)	-	ロ (0.10)	ヌ (0.25)	-	-	-
	23	-	K (0.10)	O (0.55)	-	イ (0.15)	リ (0.20)	-	-	-
	24	-	L (0.05)	P (0.65)	-	ロ (0.10)	ル (0.20)	-	-	-
	25	-	-	Q (0.60)	-	イ (0.15)	リ (0.25)	-	-	-
	26	A (0.50)	M (0.10)	-	(0.60)	ト (0.10)	ル (0.30)	-	-	77.8
	27	B (0.55)	K (0.10)	-	(0.65)	チ (0.10)	リ (0.25)	-	-	70.7
	28	A (0.55)	M (0.15)	-	(0.70)	ロ (0.10)	オ (0.20)	-	-	106.1
	29	A (0.35)	K (0.05)	-	(0.40)	イ (0.25)	リ (0.35)	-	-	98.8
	30	A (0.55)	L (0.05)	-	(0.60)	ハ (0.35)	リ (0.10)	-	-	141
	31	B (0.48)	K (0.05)	-	(0.53)	ロ (0.04)	ル (0.43)	-	-	40.5
固形分比 請求範囲		-	-	-	0.50 ~0.85	0.03 ~0.30	0.10 ~0.40	-	-	-

※1 ()の数値は、全固形分(e)に対する配合固形分重量比

但し、その他添加物は潤滑性塗料全体に対する含有重量%

※2 イボキシ樹脂中のイボキシ基のクレーン樹脂中のカルボキシル基に対する反応比率(当量%)

[0040]
[Table 6]

表-3 性能一覧表

	素材 種類	下地皮膜		塗料組成物		塗装板性能			塗工性
		付着量 (g/m ²)	種類	種類	塗布量 (g/m ²)	加工性	耐食性	耐 薬品性	
実 施 例	1	EG	0.06	クロメート	1	1.0	◎	◎	◎
	2	↑	↑	↑	2	↑	◎	◎	○
	3	↑	↑	↑	3	↑	○	◎	○
	4	↑	↑	↑	4	↑	◎	◎	○
	5	↑	↑	↑	5	↑	◎	◎	◎
	6	↑	↑	↑	6	↑	◎	◎	○
	7	↑	↑	↑	7	↑	◎	◎	○
	8	↑	↑	↑	8	↑	○	○	○
	9	↑	↑	↑	9	↑	○	○	○
	10	↑	↑	↑	10	↑	◎	○	○
	11	↑	↑	↑	11	↑	◎	○	○
	12	↑	↑	↑	12	↑	◎	○	○
	13	↑	↑	↑	13	↑	○	○	○
	14	↑	↑	↑	14	↑	○	◎	○
	15	↑	↑	↑	15	↑	○	○	○
	16	↑	↑	↑	16	↑	◎	◎	○
	17	↑	1.90	リソ酸塩	1	↑	◎	○	○
比 較 例	18	EG	0.06	クロメート	17	↑	×	△	○
	19	↑	↑	↑	18	↑	○	△	○
	20	↑	↑	↑	19	↑	△	×	○
	21	↑	↑	↑	20	↑	△	×	○
	22	↑	↑	↑	21	↑	△	△	○
	23	↑	↑	↑	22	↑	△	△	○
	24	↑	↑	↑	23	↑	×	×	○
	25	↑	↑	↑	24	↑	△	△	○
	26	↑	↑	↑	25	↑	×	△	○
	27	↑	↑	↑	26	↑	△	○	○
	28	↑	↑	↑	27	↑	×	○	○
	29	↑	↑	↑	28	↑	△	△	○
	30	↑	↑	↑	29	↑	△	△	○
	31	↑	↑	↑	30	↑	△	△	○
	32	↑	↑	↑	31	↑	×	△	○

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It has a bisphenol type frame, an ester frame, and a carboxyl group. average molecular weight (a) 3000 or more water-dispersion ether ester type urethane resins, (b) A water-soluble or water-dispersion epoxy resin and the polyolefine wax whose mean particle diameter (c) melting point is 70-160 degrees C, and is 0.1-7.0 micrometers, and a solid-content weight ratio [as opposed to / contain the silica whose (d) mean particle diameter is 3-30mmum, and / a total solid (e) in the total quantity of (a) and (b)] -- 0.50:1 to 0.85:1 (a weight --) below the same -- it is -- the solid-content weight ratio to (e) of (c) -- 0.03:1- the drainage system lubricity paint constituent characterized by being 0.30:1 and the solid-content weight ratio to (e) of (d) being 0.10:1 to 0.40:1

[Claim 2] The constituent according to claim 1 whose acid numbers of the aforementioned urethane resin the weight ratios of the polyether frame to the polyester frame of an ether ester type urethane resin (a) are 1:9-7:3, and are 10-50.

[Claim 3] An epoxy resin (b) is the constituent according to claim 1 which blended (b) so that it might be the type which has a glycol frame or a bisphenol type frame and the reaction ratio to the carboxyl group of (a) might become 20 - 100% (equivalent).

[Claim 4] A polyolefine wax (c) is a constituent according to claim 1 which saponification value is 30 or less and 0, and is the structure of having branching.

[Claim 5] A drainage system lubricous paint constituent is a constituent according to claim 1 with which the number of mols of an addition ethyleneoxide carries out content of 20 or less and the acetylene glycol alcohol type surfactant of 0 0.05 to 0.5% (weight) to a drainage system lubricous paint constituent further.

[Claim 6] A drainage system lubricous paint constituent is a constituent according to claim 1 which carries out content of the thickener of the new TONIA type which has the ether and an urethane frame further 0.01 to 0.2% (weight) to the resin solid content of a drainage system lubricity paint constituent.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145559

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	P P K	6904-4 J		
C 0 8 G 59/40	N J V	8416-4 J		
C 0 8 L 75/06	N G J	8620-4 J		
C 0 9 D 123/02 163/00	P E P P K K	7107-4 J 8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6(全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-327406	(71)出願人 000229597 日本バーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(22)出願日	平成4年(1992)11月12日	(71)出願人 000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		(72)発明者 森田 良治 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 バーカライジング株式会社内
		(72)発明者 古山 治 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 バーカライジング株式会社内
		(74)代理人 弁理士 山本 忠 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水系潤滑性塗料組成物

(57)【要約】

【目的】 加工性及び防錆性に優れた水系潤滑性塗料組成物を提供する。

【構成】 ビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシル基を有した平均分子量が3000以上の水分散性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)と、水溶性又は水分散性のエポキシ樹脂(b)と、融点が70~160°C、かつ平均粒径が0.1~7.0 μmであるポリオレフィンワックス(c)と平均粒径が3~30 μmであるシリカ(d)とを含有し、(a)と(b)の合計量が全固形分(e)に対する固形分重量比で0.50:1~0.85:1であり、(c)の(e)に対する固形分重量比が0.03:1~0.30:1であり、かつ(d)の(e)に対する固形分重量比が0.10:1~0.40:1である水系潤滑性塗料組成物。

【効果】 潤滑性、加工性、耐食性、溶接性、耐汚染性、及び耐薬品性に優れた特性を有する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) ビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシル基を有しつつ平均分子量が300以上との水分散性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂と、

(b) 水溶性又は水分散性のエポキシ樹脂と、
(c) 融点が70~160°C、かつ平均粒径が0.1~7.0 μmであるポリオレフィンワックスと、及び
(d) 平均粒径が3~30 μmであるシリカとを含有し、(a)と(b)の合計量が全固形分(e)に対する固形分重量比で0.50:1~0.85:1(重量、以下同じ)であり、(c)の(e)に対する固形分重量比が0.03:1~0.30:1であり、かつ(d)の(e)に対する固形分重量比が0.10:1~0.40:1であることを特徴とする水系潤滑性塗料組成物。

【請求項2】エーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)のポリエステル骨格に対するポリエーテル骨格の重量比率が、1:9~7:3であり、かつ前記ウレタン樹脂の酸価が10~50である請求項1記載の組成物。

【請求項3】エポキシ樹脂(b)は、グリコール骨格またはビスフェノール型骨格を有するタイプであって、(a)のカルボキシル基に対する反応比率が20~100% (当量)となるように(b)を配合した請求項1記載の組成物。

【請求項4】ポリオレフィンワックス(c)は、ケン化価が30以下または0であり、かつ分岐を有する構造である請求項1記載の組成物。

【請求項5】水系潤滑塗料組成物は、さらに付加工チレンオキサイドのモル数が20以下または0のアセチレングリコール・アルコール型界面活性剤を、水系潤滑塗料組成物に対し0.05~0.5% (重量) 含有する請求項1記載の組成物。

【請求項6】水系潤滑塗料組成物は、さらにエーテルおよびウレタン骨格を有するニュートニアタイプの増粘剤を、水系潤滑性塗料組成物の樹脂固形分に対し0.01~0.2% (重量) 含有する請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加工性及び防錆性に優れた水系潤滑性塗料組成物に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来、冷延鋼板または亜鉛系めっき鋼板は、例えば家電、自動車、建材等の加工組立メーカーで多用されているが、少なからずプレス成形等の成形加工が行われた後、塗装組立が行われている。素材によっては成形加工が不十分なものもあり、成形加工の工程で、プレス油に代表される潤滑剤を塗布し、目的とする成形加工性を達成している。但し、その後塗装組立を行う場合には、塗布した潤滑剤が脱脂工程で除去できるものでなければならない。

2

【0003】近年、省工程化、コスト低減、作業環境改善の目的で、プレス油を使用せずに予めワックス系潤滑剤を板表面に塗布した鋼板が製造されている。しかし、ワックス系潤滑剤は、次工程の脱脂工程で除去が必要であり、プレス環境についても、プレス油の場合より改善されるが良好とは言えない。このため、さらに適切な潤滑面を有した機能性表面処理鋼板が開発されている。この鋼板は、潤滑性の良好な有機樹脂を主成分とした組成物の薄膜が塗布されたもので、プレス油などの潤滑剤の塗布を必要とせず成形加工が可能で、かつその後の脱脂工程および塗装下地処理を必要としない表面処理鋼板である。

【0004】この機能性表面処理鋼板にかかる従来の技術として、(1)特公昭63-25032、(2)特開昭62-289274、(3)特開昭61-227178、特開昭61-227179、特開昭61-231177、特開昭61-279687、特開昭62-33781、(4)特開昭60-103185、(5)特開昭63-83172、(6)特開平2-124997で開示されている技術があるので、以下に概説する。

【0005】(1)は水溶性または水分散性の有機樹脂、アルコキシラン化合物およびシリカからなる有機-無機複合体反応物と潤滑剤を主成分とする潤滑性塗膜形成用水系組成物に関するものであるが、有機-無機複合体反応物の皮膜は可とう性が劣るため、潤滑成分を含有しても高速成形加工には皮膜が追従せず潤滑性が不十分である。(2)はウレタン系樹脂および二酸化珪素の複合物質または混合物質を主成分とする皮膜層に関するものであるが、この成分系の皮膜では本発明者らが目標とした高潤滑性は達成できなかった。(3)は潤滑剤として黒鉛または二硫化モリブデンの無機固体潤滑剤あるいは潤滑油との混合系を選定しているが、動摩擦係数が0.1以上であり強度の成形加工には不十分である。

(4)は2層クロメート処理鋼板に関するものであるが、ベース樹脂であるウレタン変性のビスフェノールA型エポキシ樹脂の可とう性はウレタン変性により大きく向上するが可とう性に不十分であり、潤滑成分を含有しても高速成形加工には皮膜が追従せず潤滑性が不十分である。(5)はエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂および

40 アクリル樹脂から選ばれる有機樹脂と硬化剤成分からなる樹脂組成物に潤滑性物質を配合する組成物に関するものであるが、この樹脂組成物ベースで達成される加工性では、本発明者らが目標とした強度の成形加工は不十分である。(6)は下地は樹脂系の処理が行われている複層皮膜処理であり、加工性は良好であるが耐食性が本発明より劣る。また処理工事が複雑であるので、本発明の1種類の表面処理剤で達成されるものとは異なる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記従来技術の概説に示す通り、強度の成形加工性と耐食性の両者を同時に満

足するものは得られていない。また、潤滑性塗料の塗布作業環境改善のため、溶剤ベースの処理剤を水系化して欲しいとの要望が非常に強い。本発明はこれらの問題点を解決するため潤滑性塗料の組成の検討を行い、強度の成形加工性すなわち優れた潤滑性を有しつつ耐食性、溶接性、耐薬品性に優れた機能性表面板用の水系潤滑性塗料組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、強度の成形加工性と耐食性の双方の性能を同時に満足する水系潤滑性塗料組成物について、鋭意研究を重ねた結果、下記の組成物が前記性能を発揮することを見い出して本発明を成しに至った。すなわち、本発明は、(a) ビスフェノール型骨格、エステル骨格およびカルボキシル基を有しつつ平均分子量が3000以上の水分散性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂と、(b) 水溶性又は水分散性のエポキシ樹脂と、(c) 融点が70～160℃、かつ平均粒径が0.1～7.0μmであるポリオレフィンワックスと、及び(d) 平均粒径が3～30mμmであるシリカとを含有し、(a) と(b) の合計量が全固形分(e)に対する固形分重量比で0.50:1～0.85:1(重量、以下同じ)であり、(c) の(e)に対する固形分重量比が0.03:1～0.30:1であり、かつ(d) の(e)に対する固形分重量比が0.10:1～0.40:1であることを特徴とする水系潤滑性塗料組成物を提供する。

【0008】以下本発明の構成を詳細に説明する。本発明の第一の特徴は、ベース樹脂として適切な種類の樹脂を一定重量比で配合させることにある。樹脂としては、密着性、伸び、せん断強度、耐食性、耐摩耗性、耐薬品性のバランスの取れた成分にする必要がある。これらの性能を満足するためには、本発明の樹脂の組合せ使用が好ましいのである。本発明者らは、既にウレタン樹脂とエポキシ樹脂を配合しつつ特定のワックスを配合することにより強度の加工性と耐食性を得ることを達成しているが、さらに鋭意研究の結果、ウレタン樹脂の構造を特定することにより、特に優れた性能を発揮することを見い出した。

【0009】高加工性と高耐食性を達成するためには、塗膜が均一であります密着性が優れていることが前提であり、かつ強度と伸びのバランスが取れていることが重要である。分子量の大きいウレタン樹脂と、エポキシ樹脂とを併用することで、低分子量同士の樹脂の架橋によってできた膜より基本的な物性を制御しやすく、かつ塗膜量で0.3～6g/m²の薄膜でも、均一物性が得られ易いことを見いだした。なお、低分子量のウレタン樹脂とは、各種イソシアネート系の架橋剤を含む種類の物である。樹脂として、分子量3000以上の耐摩耗性に優れたウレタン樹脂と密着性または膜強度の向上に優れたエポキシ樹脂を配合した樹脂系の組合せが特に高加工

性と耐食性等の諸特性を發揮するのに適したベース樹脂である。

【0010】本発明のウレタン樹脂は、分子量が3000以上でビスフェノール型骨格とエステル骨格を有しつつカルボキシル基を有する水分散性のエーテル・エステル型ウレタン樹脂(a)で、エポキシ樹脂(b)は、グリコール骨格またはビスフェノール骨格を有するタイプであって、(a)のカルボキシル基に対する反応比率(x)が20～100%(当量)になるように配合されたものである。本発明の高分子ウレタン樹脂を使用することで薄膜での均一な成膜性が得られ本発明の目的は達成されるが、より好ましくは塗膜の伸びが100%以上でかつ抗張力が100kg/cm²以上になる樹脂を適用すれば、最高の高加工性が得られる。

【0011】一般的にウレタン樹脂の物性の制御は、ハードセグメントとソフトセグメントのバランスおよび架橋密度によって行われているため、構成される骨格およびイソシアネートの種類によって、広範な特性が制御できる。本発明に使用されるウレタン樹脂の伸びと抗張力の調整は、可とう性を示すエステル骨格と強韌性を示すエーテル骨格およびウレタン結合部の含有量で制御され、後者の含有量が増えれば、伸びは小さいが抗張力の高い強韌な特性が得られる。特に優れた潤滑特性を発揮させるためには、本発明の樹脂物性と同程度の数値を有するポリエステル骨格単独のウレタン樹脂より、ポリエステル骨格とエーテル成分がビスフェノール骨格を有するものが特に優れた性能を示す。同程度の樹脂物性でビスフェノール骨格を有するものが潤滑特性に優れることは、樹脂の伸びおよび強度だけでなく素地との密着性が潤滑性の大きな要因であることから容易に推察される。

ポリエーテル骨格とポリエステル骨格の重量比率が、1:9～7:3(0.11:1～2.33:1)の範囲が好ましい。ポリエーテルの比率が上記範囲より多い場合、強韌であるが伸びの小さいため高度の成形加工性に劣る。

【0012】エーテルおよびエステルのポリオールをイソシアネートで分子量3000以上に高分子化させたウレタン樹脂系は、加熱により自己成膜するが、塗膜性能としてさらに加工性、耐薬品性および耐食性を向上させる方法として、反応性の官能基(水酸基、エポキシ基など)を有するエポキシ樹脂を配合して加熱架橋させて機能性を向上させる方法がある。この方法が、ウレタン樹脂のエポキシ変性を行った変性物単独の成膜方法よりも加工性、耐食性、耐薬品性の大幅な向上が図れることを新たに見い出した。この架橋反応は組み合わされた樹脂系だけでも進行するが、必要によって硬化剤と呼ばれるイソシアネート化合物またはアミノ化合物などを配合しても構わない。

【0013】本発明に使用するウレタン樹脂骨格のポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ブ

ロピレングリコール、ビスフェノールAなどの低分子グリコール類にエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどを付加したポリオール、ポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられるが、特にビスフェノールA骨格を有するポリエーテルポリオールが好適である。ポリエステルポリオールとしては、低分子グリコール類と2塩基酸との脱水縮合反応によって得られるポリエステル類および ϵ -カプロラクタムなどのラクタム類を低分子グリコールの存在下で開環重合したラクタムポリオール類が挙げられる。

【0014】ウレタン樹脂のエステル骨格とエーテル骨格を結合させるイソシアネート基としては、トリレジイソシアネート、ジフェニルメタジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートの単量体、2量体、3量体、およびそれらとポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどとの反応物、およびそれらの水素添加誘導体である脂環族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂環族、および脂肪族イソシアネートの単量体、2量体、3量体とポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールなどとの反応物、およびそれらの混合物も使用できる。配合量は、使用するポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび後述するカルボキシル基導入成分の分子量と比率によるが、NCO換算でウレタン樹脂の5~20重量%が、樹脂物性として最適の加工性を得られる。

【0015】カルボキシル基は、自己乳化するための官能基であると共に金属表面との密着性に大きな寄与をする。カルボキシル基の導入成分としては、2個以上のヒドロキシル基、またはアミノ基と1個以上のカルボキシル基を含む化合物であり、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酢酸、2, 2-ジメチロールペントン酸などのジヒドロキシカルボン酸やリジン、アルギニンなどのジアミンカルボン酸類が挙げられる。これらから選ばれるカルボキシル基化合物は、前記ポリエステルオールおよびポリエーテルポリオールとの組合せでイソシ* エポキシ固体分重量(g)

1/56

= ウレタン樹脂のAV値 × — エポキシ当量 × ウレタン樹脂配合重量

1000

(g)

【0020】本発明で配合されるエポキシ基はカルボキシル基と架橋するため、密着性に寄与するカルボキシル基は反応相当分なくなるが、エポキシ基の開環によりOH基が生ずるため密着性は確保される。また、エポキシ樹脂の配合により、耐食性も大きく向上する。分子量が3000未満のウレタン樹脂と上記エポキシ樹脂の組合せでは、安定して高加工性が達成されない。また、分子量50

* アノート化合物で高分子化される。この方法により、本発明で使用する分子量が3000以上のカルボキシル基を有するエーテル・エステル型ウレタン樹脂ができる。

【0016】前記のウレタン樹脂を水に分散する方法としては、カルボキシル基をアンモニア、トリメチルアミン等のアルカリで中和して自己乳化する方法、または乳化剤を用いてエマルジョン分散する方法が挙げられる。作業環境対策としては、水系化以前のウレタン製造工程中に含有する溶剤を回収して、最終的に無溶剤タイプの

10 水分散体を得ることが最も好ましい。カルボキシル基の量は、ウレタン固体分当りの酸価で10~50であることが適切である。10未満の場合、密着性が不十分で加工性および耐食性が劣る。50を超える場合、耐水性、耐アルカリ性が劣るため耐食性が低下する。

【0017】反応性の官能基(水酸基、エポキシ基など)を有するエポキシ樹脂の配合量としては、好ましくはエポキシ樹脂中のエポキシ基のウレタン樹脂中のカルボキシル基に対する反応比率(x)が20~100%

(当量)になるように配合するのが適切である。xが20%未満では配合効果が乏しく、100%を超える量ではエポキシ樹脂が可塑剤的役割となるため高度の加工性が低下する。なお、エポキシ樹脂は、耐薬品性、耐食性向上効果が大きい。エポキシ樹脂にビスフェノールA型骨格を有する構造の物を用いると、密着性および耐食性向上効果が特に大きい。環境対策として無溶剤タイプおよび塗膜性能低下を防ぐため無乳化剤タイプが必要であるときは、グリコール骨格で親水性を付与することにより水溶性エポキシ樹脂を得ることができる。

【0018】ウレタン樹脂の酸価に応じてエポキシ樹脂の配合量を決定する必要があり、その計算方法は、次の通りである。ウレタン樹脂のカルボキシル基とエポキシ樹脂のエポキシ基が当量で反応するとして、所定の酸価(AV)を有するウレタン樹脂に対し、100%の反応をするためのエポキシ樹脂の必要量を求めた式が次式である。

【0019】

【数1】

※量3000以上のウレタン樹脂単独の成膜では、高度の加工性および耐食性が得られない。

【0021】本発明の水系潤滑塗料組成物のウレタン樹脂(a)とエポキシ樹脂(b)の合計重量は、全固体分(e)に対する固体分比[(a+b)/e]で0.5~1~0.85:1の範囲が適切である。比が0.5未満および0.85を超える場合、耐食性と加工性が

不十分である。

【0022】しかし、これらの樹脂系皮膜のみでは目的の加工性を達成することはできないため、潤滑添加物の併用が必要となる。潤滑添加物としては、公知のフッ素系、炭化水素系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石鹼系および無機系等の滑剤が挙げられる。加工性向上のための潤滑添加物の選択基準としては、添加した滑剤が成膜した樹脂膜に分散して存在するよりも樹脂膜表面に存在するような物質を選択するのが、成型加工物の表面と金型の摩擦を低減させ潤滑効果を最大限発揮させる点から必要である。即ち、滑剤が成膜した樹脂膜に分散して存在する場合、表面摩擦係数が高く樹脂膜が破壊されやすく粉状物質が剥離堆積してパウダリング現象と言われる外観不良および加工性低下を生じる。樹脂膜表面に存在するような物質としては、樹脂に相溶せずかつ表面エネルギーの小さいものが選ばれる。

【0023】本発明者らが検討した結果、融点が70～160°Cで、平均粒径が0.1～7.0μmであるポリオレフィンワックスを使用すると、加工性が大きく向上し加工後の耐食性および耐薬品性等の性能も良好にすることが判った。このワックスとしては、パラフィン、マイクロクリスタリンまたはポリエチレン等の炭化水素系のワックスが挙げられる。成形加工時には、素材の変形熱と摩擦熱によって皮膜温度が上昇するため、ワックスの融点は70～160°Cが適切であり、融点が70°C未満では加工時に軟化溶融して固体潤滑添加物としての優れた特性が発揮されない。また、160°Cを超える融点のものは、硬い粒子が表面に存在することとなり摩擦特性を低下させて高度の成形加工性は得られない。

【0024】好ましくは、ポリオレフィンワックスのケン化価としては、30以下または0であり、かつ分岐構造を有する低密度のものを使用することができる。ケン化価が30を超えるものは、極性が大きく樹脂に相溶しやすいため、成膜時に樹脂表面に存在しにくくなるため、高度な加工性能レベルが必要な場合には適切とは言えない。特に好ましいのは、樹脂との相溶性のより小さいエステル結合を持たないケン化価が0のワックスである。

【0025】これらのワックスの平均粒径は、0.1～7.0μmが適切である。平均粒径が7.0μmを超えるものは、固体化したワックスの分布が不均一となるため好ましくない。また、0.1μm未満の場合は、加工性が不十分である。潤滑添加物(c)の量は、潤滑性塗料組成物の全固形分重量(e)に対して固形分比で0.03:1～0.30:1添加する。比が0.03未満の場合、加工性向上効果が小さく、0.30を超える量では、加工性および耐食性が低下する。ワックス粒子の形状としては、真球状のものが高度の加工性を得るためにほど好ましい。

【0026】その他の添加物として、耐食性の向上のためシリカ(c)を全固形分(e)に対する比で0.1～0.40:1添加する。シリカ(SiO₂)の添加により、耐食性の大幅な向上および加工性の向上効果がある。10%未満の場合耐食性および加工性の向上効果が小さく、40%を超える量では樹脂のバインダー効果が小さくなり耐食性が低下すると共に樹脂の伸びと強度が低下するため加工性が低下する。シリカの平均粒径については、3～30μmが適切である。平均粒径が

10μmを越える場合及び30μm未満の場合、より高度の加工性および耐食性が得られない。シリカの種類としては、液相コロイダルシリカおよび気相シリカがあるが、本発明では特に限定するものではない。また、溶接性の向上のために導電性物質または意匠性向上のため着色顔料を添加することもある。また、沈降防止剤、レベルリング剤、増粘剤など各種添加剤を添加することもできる。

【0027】本発明は水系の塗料であるため、被塗面に所定量塗布を行う場合、溶剤系に比較して表面張力が高いため表面濡れ性が劣り、均一な塗布性が得られない場合がある。高度の加工性および耐食性等の性能を確保するためには、被塗表面に均一な塗布が行われることが不可欠である。このため、濡れ剤または増粘剤を配合添加することが公知である。濡れ剤としては、表面張力を低下させるフッ素系、シリコン系等の公知の表面張力を低下させる界面活性剤が挙げられる。本発明では、これらの化合物の中で付加工チレンオキサイドのモル数が20以下または0のアセチレングリコール・アルコール型界面活性剤(f)を、水系潤滑塗料組成物に対し0.05

30～0.5%（重量）含有することが特に好ましいことを見いだした。配合量が0.05%未満では、添加効果が小さく、0.5%を超える量では、濡れ性向上効果が飽和する。なお、アセチレングリコール・アルコール型界面活性剤は、濡れ速度が大きくかつ消泡効果を同時に有する事が特徴である。一方、フッ素系およびシリコン系の界面活性剤は、表面張力低下能力は優れているが、濡れ速度は小さく、消泡性に劣りかつ上塗り塗装密着性も劣るため適切でない。

【0028】また、増粘剤(g)は、被塗面のはじき箇所に対して濡れ剤だけでは十分な表面被覆性が確保できない場合又はロールコーティングに代表される塗布方法で塗膜厚が確保されない場合の対策として添加することがある。本発明の塗料は、通常、高速で被塗物に塗布されるため、セルロース系に代表されるチクソタイプの増粘剤では、高速ずり応力を受ける塗工条件では効果が小さい。このような塗工条件では、ニュートニアタイプの増粘剤が適切であることは公知である。本発明に使用する増粘剤としては、分子量が1000～20000のエーテル・ウレタン骨格を有する増粘剤が特に好ましい。この増粘剤は、本発明塗料のベース樹脂であるウレタン樹

脂骨格と相溶性があるため会合性のニュートニア増粘挙動を示し、少量の添加量で有効な効果を示す。通常、塗料に添加剤を配合する場合、本来の性能を低下させることが多いが、この増粘剤は加水分解が起こりにくい骨格のため塗膜中に残存した場合の影響が非常に小さいことが特徴である。添加量は、水系潤滑性塗料組成物の樹脂固形分に対し0.01~0.2%（重量）であり、通常、塗工条件により決定される。配合量が0.01%未満では増粘効果が小さく、0.2%を超える量では粘度が大きくなりすぎため、塗工性に支障が生じることおよび高度の加工性と優れた耐食性が低下するため好ましくない。

【0029】前記の潤滑性塗料組成物を塗布する素材は、冷延鋼板または亜鉛系めっき鋼板が挙げられる。また、耐食性をより向上させるために下地処理を行うことが有効であり、この場合公知のクロメート処理またはリン酸亜鉛処理が適切である。これらの下地皮膜の上に当該潤滑性塗料を塗布して、加工性、耐食性および溶接性等の性能を加味し、0.3~6g/m²の皮膜を形成させるのが好ましい。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例とともに挙げ、本発明を具体的に説明する。

1. 試験片の作成

(1-1) 供試材

市販の板厚=0.8mmの両面電気亜鉛めっき鋼板（E G；目付け量=20/20(g/m²)）を供試材として使用した。

(1-2) 脱脂処理

供試材をシリケート系アルカリ脱脂剤のファインクリーナー4336（日本パーカライジング（株）製）で脱脂処理をした。（濃度=20g/l, 温度=60°C, 2分スプレー）。

(1-3-1) 下地クロメート処理

クロメート皮膜形成は、ジンクロム3367（日本パーカライジング（株）製）でスプレー処理し水洗後220°Cの雰囲気温度（鋼板到達板温=100°C）で10秒間乾燥した。クロム付着量は、50mg/m²である。

(1-3-2) 下地リン酸亜鉛処理

リン酸亜鉛皮膜形成は、パルボンドL3020（日本パーカライジング（株）製）で浸漬処理を行い水洗後風乾した。皮膜重量は、1.9g/m²である。

(1-4) 潤滑性塗料組成物の塗布

表1に示す潤滑性塗料組成物をバーコーターで塗布し、260°Cの雰囲気温度（鋼板到達板温=160°C）で30秒間乾燥した。

【0031】2. 塗装板性能試験

(2-1) 加工性

標準として、115mmの直径のブランク板を使用し、ポンチ径=50mm、しづ押え圧=3.0T。

n、深絞り速度=30m/分の条件で高速円筒深絞り試験を実施した。このときの限界絞り比は、2.30である。なお、絞り抜けの場合、5mmφづつ大きいブランク径のもので試験した。

<評価基準> ◎=絞り抜け、絞り比が、2.40も絞り抜け

○=絞り抜け、円筒部の皮膜損傷無し

△=絞り抜け、円筒部の皮膜損傷有り

×=絞り抜けず

10 (2-2) 耐食性

JIS-Z2731による塩水噴霧試験を400時間行い、白錆発生状況を観察した。

<評価基準> ◎=錆発生が全面積の3%未満

○=錆発生が全面積の3%以上10%未満

△=錆発生が全面積の10%以上30%未満

×=錆発生が全面積の30%以上

(2-3) 耐薬品性

耐溶剤性または耐アルカリ性試験を行い、前記耐食性の評価を行った。耐溶剤性試験では、トリクレン蒸気に3分間浸漬、耐アルカリ性試験では、シリケート系アルカリ脱脂剤=20g/l, 60°C、5分浸漬する。

<評価基準> ◎=錆発生が全面積の3%未満

○=錆発生が全面積の3%以上10%未満

△=錆発生が全面積の10%以上で性能劣化なし

×=錆発生が全面積の10%以上で性能劣化あり

【0032】3. 塗工性評価試験

前記試験板の作成条件で、電気亜鉛めっき鋼板にクロメート処理を行なった表面に、表2の供試潤滑塗料組成物を1g/m²の塗膜量になるようにバーコーターで塗布した後乾燥して、塗膜の均一被覆性を目視で評価する。

<評価基準> ◎=均一であり、ピンホールの数が3個/m²以下

○=バーの筋模様が薄く認められる

またはピンホールの数が4~10個/m²

△=バーの筋模様が濃く認められる

またはピンホールの数が1個/m²以上

【0033】4. 試験結果

表1に潤滑性塗料組成物の成分一覧、表2に供試潤滑性塗料組成物の水準一覧、表3に性能結果一覧を示し、実施例と比較例を説明する。表3でNo.1~17は、亜鉛系めっき鋼板にクロメートまたはリン酸塩皮膜を形成させた後、本発明の潤滑性塗料組成物を塗布後乾燥して皮膜を形成させた実施例であり、加工性、耐食性、耐薬品性および塗工性の各性能がいずれも良好である。表3でNo.18~32は、本発明とは異なる潤滑性塗料組成物を用いた比較例で性能は不十分である。

【0034】

【発明の効果】本発明の潤滑性塗料組成物によって形成される皮膜は、エーテル・エステル骨格を有するウレタン樹脂の伸びと強度および密着性と耐摩耗特性とエポキ

11

シ樹脂を併用することにより耐食性、耐薬品性および加工性が向上し、特定のワックスの潤滑特性効果およびシリカ (SiO_2) の大幅な耐食性と加工性向上効果の作用により、強度の成形加工性のすなわち優れた潤滑性を有しかつ耐食性、溶接性、耐汚染性、耐薬品性に優れた*

表-1 潤滑性塗料組成物の成分

1-1) ユレタン樹脂 (a)

	A	B	C	D
平均分子量	5000	60000	30000	40000
I-テル:イステル (固形分重量比)	0.32:1	0.92:1	0.03:1	6.14:1
I-テルのタイプ ^a	ヒスフェノールA	ヒスフェノールA	ヒスフェノールA	ヒスフェノールA
酸価	18	32	26	17
イソシアネート含有量 (NCO換算重量%)	8	11	9	9
分散液固形分濃度 (%)	32	30	30	31

	E	F	G	H
平均分子量	1500	80000	70000	50000
I-テル:イステル (固形分重量比)	0.47:1	0.22:1	0.30:1	0.27:1
I-テルのタイプ ^a	ヒスフェノールA	ヒスフェノールA	ヒスフェノールA	イソレングリコール
酸価	22	4	67	32
イソシアネート含有量 (NCO換算重量%)	15	8	16	11
分散液固形分濃度 (%)	35	30	30	32

	I	J
平均分子量	4500	65000
I-テル:イステル (固形分重量比)	0.54:1	0:1
I-テルのタイプ ^a	アロビレン グリコール	-
酸価	28	25
イソシアネート含有量 (NCO換算重量%)	11	10
分散液固形分濃度 (%)	30	35

1-2) エポキシ樹脂 (b)

	K	L	M
骨格	ヒスフェノールA	アロビレン グリコール	ウレタン変性
エポキシ当量	450	220	800
水分散方法	強制乳化	水溶性	強制乳化
分散液固形分濃度 (%)	40	100	50

* 特性を有する。このため、省工程化、コスト低減および作業環境改善の目的が達成される。

【0035】

【表1】

12

特許請求範囲

→ 3000以上

→ 0.11:1~
2.33:1

→ 10~50

【0036】

※ ※ 【表2】

13
1-3) 他の樹脂

14

	N	O	P	Q
タイプ	エチレンアクリル	ステレンアクリル	ウレタン変性アクリル	ポリエステル
酸価	40	35	20	45
分散液固形分濃度(%)	30	30	40	30

1-4) 潤滑添加物(c)

	イ	ロ	ハ	ニ
骨格	低密度 ポリエチレン	高密度 ポリエチレン	ポリプロピレン	マイクロクリスタリンワックス
ケン化値	0	3	0	10
平均粒径(μm)	1.0	3.0	2.0	4.0
比重	0.92	0.97	0.90	0.88
融点(℃)	115	120	150	89
分散液固形分濃度(%)	35	35	40	40

特許請求範囲

→ 30以下、0

→ 0.1~7.0

→ 70~160

	ホ	ハ	ト	チ
骨格	低密度 ポリエチレン	高密度 ポリエチレン	部分酸化 ハラフィンワックス	PTFE
ケン化値	50	0	15	0
平均粒径(μm)	0.6	10	2.0	0.3
比重	0.92	0.97	0.86	2.1
融点(℃)	112	118	50	327
分散液固形分濃度(%)	40	35	40	55

1-5) シリカ(d)

	リ	ヌ	ル	オ
タイプ	液相コロイド*	液相コロイド*	気相	液相コロイド*
平均粒径(m μm)	20	5	12	40
分散液固形分濃度(%)	20	20	10	20

特許請求範囲

→ 3~30

【0037】

* * 【表3】

15

1-6) その他添加物(界面活性剤)

	ワ	力	ヨ
タイプ	アセチレンケーリコールアルコール	フツ系界面活性剤	高級アルコール界面活性剤
付加Eの平均モル数	3.5	-	8
表面張力(0.1%) (dyne/cm)	10.5	18.6	27.5
分散液固形分濃度 (%)	100	30	100

16

1-7) その他添加物(増粘剤)

	タ	レ	ソ
タイプ	アルキレンケーリコールウレタン変性	ポリエーテルポリウレタン	カルボキシルメチルセルロース
分子量	8000	10000	180000
分散液固形分濃度 (%)	10	20	10

【0038】

20【表4】

17

表-2 供試潤滑性塗料組成物の水準
2-1) 実施例の組成

18

	水系潤滑性塗料組成物中の固形分組成 ≈ 1								※2 反応 比率 (x) (%)	
	樹脂				潤滑 添加物	シリカ	その他添加物			
	ウレタン (a)	エポキシ (b)	その他	固形分 比小計 $\frac{a+b}{e}$			活性剤 (f)	増粘剤 (g)		
実 施 例	1 A (0.60)	K (0.07)	-	(0.67)	イ (0.08)	リ (0.25)	-	-	80.7	
	2 A (0.66)	L (0.04)	-	(0.70)	ロ (0.10)	ル (0.20)	-	-	85.7	
	3 B (0.52)	L (0.10)	-	(0.62)	イ (0.20)	リ (0.18)	-	-	153	
	4 B (0.45)	M (0.10)	-	(0.55)	ハ (0.15)	ヌ (0.30)	-	-	48.6	
	5 B (0.65)	K (0.10)	-	(0.75)	ニ (0.10)	リ (0.15)	ワ (0.2)	-	59.8	
	6 A (0.65)	M (0.05)	-	(0.70)	ロ (0.05)	ル (0.25)	-	タ (0.04)	29.9	
	7 A (0.65)	K (0.05)	-	(0.70)	イ (0.10)	ヌ (0.20)	-	レ (0.08)	53.2	
	8 A (0.65)	K (0.05)	-	(0.70)	ホ (0.10)	リ (0.20)	-	-	53.2	
	9 B (0.64)	L (0.06)	-	(0.70)	ハ (0.15)	リ (0.15)	-	-	74.6	
	10 A (0.62)	K (0.08)	-	(0.70)	イ (0.10)	ヌ (0.20)	カ (0.08)	-	89.2	
	11 B (0.60)	K (0.10)	-	(0.70)	ロ (0.08)	リ (0.22)	ヨ (0.3)	-	64.8	
	12 B (0.57)	K (0.08)	-	(0.65)	ハ (0.15)	ヌ (0.20)	-	ソ (0.2)	54.6	
	13 C (0.57)	K (0.08)	-	(0.65)	イ (0.10)	ヌ (0.25)	-	-	67.2	
	14 D (0.60)	K (0.10)	-	(0.70)	イ (0.15)	リ (0.15)	-	-	122	
	15 F (0.73)	L (0.02)	-	(0.75)	ニ (0.10)	ル (0.15)	-	-	174	
	16 G (0.50)	L (0.10)	-	(0.60)	ハ (0.10)	ヌ (0.15)	-	-	76.0	
固形分比 請求範囲		-	-	-	0.50 ~0.85	0.03 ~0.30	0.10 ~0.40	-	-	

※1 ()の数値は、全固形分(e)に対する配合固形分重量比

但し、その他添加物は潤滑性塗料組成物全体に対する含有重量%

※2 エポキシ樹脂中のエポキシ基のウレタン樹脂中のカルボキシル基に対する反応比率(当量%)

【0039】

40【表5】

19
2-2) 比較例の組成

20

	水系潤滑性塗料組成物中の固形分組成 *1								*2 反応 比率 (%)	
	樹脂				潤滑 添加物	シリカ	その他添加物			
	ウレタン (a)	イオキシ (b)	その他 (c)	固形分 比小計 $\frac{a+b}{e}$			活性剤 (f)	増粘剤 (g)		
比較 例	17	E (0.60)	K (0.10)	-	(0.70)	ハ (0.15)	ル (0.15)	-	-	94.2
	18	H (0.45)	M (0.10)	-	(0.55)	イ (0.15)	リ (0.30)	-	-	48.6
	19	I (0.50)	M (0.10)	-	(0.60)	ロ (0.15)	ヌ (0.25)	-	-	50.0
	20	J (0.55)	M (0.15)	-	(0.70)	ハ (0.10)	リ (0.20)	-	-	76.4
	21	A (0.60)	-	-	(0.60)	イ (0.15)	リ (0.25)	-	-	0.0
	22	-	K (0.10)	N (0.55)	-	ロ (0.10)	ヌ (0.25)	-	-	-
	23	-	K (0.10)	O (0.55)	-	イ (0.15)	リ (0.20)	-	-	-
	24	-	L (0.05)	P (0.65)	-	ロ (0.10)	ル (0.20)	-	-	-
	25	-	-	Q (0.60)	-	イ (0.15)	リ (0.25)	-	-	-
	26	A (0.50)	M (0.10)	-	(0.60)	ト (0.10)	ル (0.30)	-	-	77.8
	27	B (0.55)	K (0.10)	-	(0.65)	チ (0.10)	リ (0.25)	-	-	70.7
	28	A (0.55)	M (0.15)	-	(0.70)	ロ (0.10)	オ (0.20)	-	-	106.1
	29	A (0.35)	K (0.05)	-	(0.40)	イ (0.25)	リ (0.35)	-	-	98.8
	30	A (0.55)	L (0.05)	-	(0.60)	ハ (0.35)	リ (0.10)	-	-	141
	31	B (0.48)	K (0.05)	-	(0.53)	ロ (0.04)	ル (0.43)	-	-	40.5
固形分比 請求範囲		-	-	-	0.50 ~0.85	0.03 ~0.30	0.10 ~0.40	-	-	-

*1 ()の数値は、全固形分(e)に対する配合固形分重量比

但し、その他添加物は潤滑性塗料全体に対する含有重量%

*2 イオキシ樹脂中のイオキシ基のウレタン樹脂中のカルボキシル基に対する反応比率(当量%)

21
表-3 性能一覧表

	素材 種類	下地皮膜		塗料組成物		塗装板性能			塗工性
		付着量 (g/m ²)	種類	種類	塗布量 (g/m ²)	加工性	耐食性	耐 薬品性	
実 施 例	1	EG	0.06	加メト	1	1.0	◎	◎	◎
	2	↑	↑	↑	2	↑	◎	◎	◎
	3	↑	↑	↑	3	↑	○	◎	◎
	4	↑	↑	↑	4	↑	◎	◎	◎
	5	↑	↑	↑	5	↑	◎	◎	◎
	6	↑	↑	↑	6	↑	◎	◎	◎
	7	↑	↑	↑	7	↑	◎	◎	◎
	8	↑	↑	↑	8	↑	○	○	○
	9	↑	↑	↑	9	↑	○	○	○
	10	↑	↑	↑	10	↑	◎	○	○
	11	↑	↑	↑	11	↑	◎	○	○
	12	↑	↑	↑	12	↑	◎	○	○
	13	↑	↑	↑	13	↑	○	○	○
	14	↑	↑	↑	14	↑	○	◎	○
	15	↑	↑	↑	15	↑	○	○	○
	16	↑	↑	↑	16	↑	◎	◎	○
	17	↑	1.90	リン酸塩	1	↑	◎	○	○
比 較 例	18	EG	0.06	加メト	17	↑	×	△	△
	19	↑	↑	↑	18	↑	○	△	△
	20	↑	↑	↑	19	↑	△	×	×
	21	↑	↑	↑	20	↑	△	×	○
	22	↑	↑	↑	21	↑	△	△	×
	23	↑	↑	↑	22	↑	△	△	○
	24	↑	↑	↑	23	↑	×	×	○
	25	↑	↑	↑	24	↑	△	△	○
	26	↑	↑	↑	25	↑	×	△	○
	27	↑	↑	↑	26	↑	△	○	○
	28	↑	↑	↑	27	↑	×	○	○
	29	↑	↑	↑	28	↑	△	△	○
	30	↑	↑	↑	29	↑	△	△	○
	31	↑	↑	↑	30	↑	△	△	○
	32	↑	↑	↑	31	↑	×	△	△

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 序内整理番号 F I 技術表示箇所
 C 0 9 D 175/06 P H X 8620-4 J
 C 1 0 M 111/06 9159-4 H
 // C 1 0 M 173/02 9159-4 H
 (C 1 0 M 111/06
 107:02
 107:44
 107:32
 103:06) G 9159-4 H
 C 1 0 N 20:00 A 8217-4 H
 20:04
 20:06 Z 8217-4 H
 30:06

30:12

(72)発明者 木下 康弘
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内

(72)発明者 斎藤 勝士
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君
津製鐵所内

(72)発明者 勝見 俊之
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君
津製鐵所内

(72)発明者 宮内 優二郎
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君
津製鐵所内

CLIPPEDIMAGE= JP406145559A

PAT-NO: JP406145559A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06145559 A

TITLE: WATER-BASED LUBRICANT COATING COMPOSITION

PUBN-DATE: May 24, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MORITA, RYOJI

FURUYAMA, OSAMU

KINOSHITA, YASUHIRO

SAITO, KATSUSHI

KATSUMI, TOSHIYUKI

MIYAUCHI, YUJIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON PARKERIZING CO LTD	N/A
NIPPON <u>STEEL</u> CORP	N/A

APPL-NO: JP04327406

APPL-DATE: November 12, 1992

INT-CL (IPC): C09D005/00;C08G059/40 ;C08L075/06 ;C09D123/02 ;C09D163/00
;C09D175/06 ;C10M111/06 ;C10M173/02

US-CL-CURRENT: 106/270,524/489

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in processability and rust-preventive properties.

CONSTITUTION: The composition comprises a water-dispersible ether ester type urethane resin (a) having a bisphenol skeleton, an ester skeleton and carboxyl groups and having an average molecular weight of 3000 or above, a water-soluble

or waterdispersible **epoxy** resin (b), a **polyolefin wax** (c) having a melting point of 70-160°C and a mean particle diameter of 0.1-7.0 μ m and **silica** (d) having a mean particle diameter of 3-30m μ m. The total amount of components (a) and (b) is 0.50:1-0.85:1 in terms of a ratio of the weight of the solid matter to the total solid matter content (e). The ratio of the weight of the solid matter of component (c) to (e) is 0.03:1-0.30:1. The ratio of the weight of the solid matter of component (d) to (e) is 0.10:1-0.40:1.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio